

[English](#)e-mail: 密碼: [首頁](#) | [分類瀏覽](#) | [專利檢索](#) | [檢索歷史](#) | [案件狀態查詢](#) | [權利異動查詢](#) | [積體電路布局](#) |

■ 詳細資料內容 第 1/1 筆

[錯誤通報](#) [建議事項](#)[回前頁](#)[友善列印](#)

案 權

利 異
動 態[書目資料](#) | [詳細說明](#) | [專利範圍](#) | [權利資料](#) | [狀態/權利異動](#) | [全部資料](#) [專利公報](#) [公開公報](#) [公告說明](#) [公開說明](#) [圖式](#) [公開全文](#) [公告全文](#)[案件狀態](#)公告號 375649 [被引證查詢](#)

專利名稱 透明導電膜形成用塗佈液、自其形成之透明導電膜及透明導電膜之形成方法

公告日 1999/12/01

證書號 109173

申請日 1997/02/27

申請號 086102382

國際分類號 C09D-005/24(2006.01);

/IPC (IPC 1-7) : C09D-005/24

公報卷期 26-34

發明人 東福淳司
足立健治

申請人 住友金屬山股份有限公司 日本

代理人 賴經臣

摘要 一種透明導電膜形成用塗佈液,包含分散於一種極性溶劑中之微細導電金屬或合金粒子,且粒徑不超過50奈米。該等金屬粒子為銀與鈮、銅及金中之至少一種。該等合金粒子為銀與鈮、銅及金中至少一種之合金。該溶液可使用低至150-450°C之烘烤溫度。

申請日期	86.2.27
案 號	86102382
類 別	CO9D 5/24

公 告 本

C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	透明導電膜形成用塗佈液、自其形成之透明導電膜及透明導電膜之形成方法
	英 文	COATING SOLUTION FOR FORMING A TRANSPARENT AND ELECTRICALLY CONDUCTIVE FILM, A TRANSPARENT AND ELECTRICALLY CONDUCTIVE FILM FORMED THEREFROM AND A PROCESS FOR FORMING THE SAME
二、發明 創作人	姓 名	(1)東 福 淳 司 (2)足 立 健 治
	國 籍	日 本
	住、居所	(1)日本國千葉縣市川市中國分3-18-35市川寮 (2)日本國千葉縣印西市小林大門2-5-9
三、申請人	姓 名 (名稱)	住友金屬鉸山股份有限公司 (住友金屬鉸山株式會社)
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	日本國東京都港區新橋5-11-3
	代 表 人 姓 名	青 柳 守 城

(由本局填寫)

承辦人代碼：

A6

大類：

B6

IPC分類：

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期：1996-4-22案號：8-100080，☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 透明導電膜形成用塗佈液、自其形)
成之透明導電膜及透明導電膜之形
成方法

一種透明導電膜形成用塗佈液，包含分散於一種極性溶劑中之微細導電金屬或合金粒子，且粒徑不超過50奈米。該等金屬粒子為銀與鈀、銅及金中之至少一種。該等合金粒子為銀與鈀、銅及金中至少一種之合金。該溶液可使用低至150-450℃之烘烤溫度。

英文發明摘要(發明之名稱：

COATING SOLUTION FOR FORMING A TRANSPARENT
AND ELECTRICALLY CONDUCTIVE FILM, A TRANSPARENT
AND ELECTRICALLY CONDUCTIVE FILM FORMED THEREFROM
AND A PROCESS FOR FORMING THE SAME)

A coating solution for forming a transparent and electrically conductive film contains fine conductive metal or alloy particles dispersed in a polar solvent and having a diameter not exceeding 50 nm. The metal particles are of silver and at least one of palladium, copper and gold. The alloy particles are of an alloy of silver with at least one of palladium, copper and gold. The solution permits the use of a baking temperature which is as low as 150-450°C.

五、發明說明(1)

發明背景

1. 發明領域：

本發明係關於一種透明導電膜形成用塗佈液，其係用以提供電場遮蔽效應予陰極射線管之前玻璃，如OA設備中之顯示器單元或電視接收器中者，並關於一種自其形成之透明導電膜及一種透明導電膜之形成方法。尤其，其係關於一種藉由將含銀之微細導電粒子分散於一極性溶劑中而製得之塗佈液，其用以形成比此領域中習知之任何類似膜具有更高電導係數之透明導電膜，且適用於遮蔽低頻電場。

2. 相關技藝說明：

近來辦公室自動化(OA)之趨勢使得很多OA設備引入辦公室中，而使得很多整天在辦公室中工作的人常常面對OA設備中之顯示器單元。電腦的陰極射線管(CRT)被要求具有清晰可見之顯示幕，不會使任何靠近它工作的人眼睛疲勞，且沒有任何塵土附著或因表面上電荷累積所造成之電擊。而且，現今擔心CRT所放射之低頻電磁波對人體有不良影響，而不希望CRT漏出任何此種波。

撓曲線圈(deflecting coil)與返馳變壓器(flyback transformer)放射出電磁波，且隨著電視接收器愈變愈大，可能漏出之電磁波強度愈高。磁場之漏洞大部分可藉由例如使用不同形狀之撓曲線圈而避免。

電場之漏洞可藉由於CRT前玻璃表面上形成一導電透明膜而加以避免。此方法係根據迄今用以避免電荷累積之方法相同之原理。然而，該膜之電導係數須遠高於為避免電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

荷累積所形成之膜者。於具有如 $10^8 \Omega/\square$ 表面電阻係數之膜滿足防止電荷累積之需求時，須形成具有不超過 $10^8 \Omega/\square$ 之低電阻係數透明膜，較佳在 10^2 至 $10^3 \Omega/\square$ 之級，以避免電場之漏洞。

迄今已提出數種方法符合上述要求。根據其中之一，一種導電氧化物膜，如錫或銦氧化物，藉由真空氣化、CVD、濺鍍等形成於CRT之前玻璃表面上。以此方法形成之膜具有夠低的電阻係數以遮蔽電場，因為其為單一材質，如錫或銦氧化物，並保有其材料之電導係數。而且，該膜可以小而均勻之厚度形成，不會影響到CRT之解析力，且易於作抗反射處理。

然而，該膜之形成需要大成本，阻礙了實用CRT之製造，因為其須為每一個別的CRT準備經適當控制之氛圍。因此，除了欲作特殊用途之CRT外，這些方法被認為並不適合，而需要一種更簡單低成本之方法以形成膜。

已有可以低成本得致低表面電阻係數之形成電場遮蔽膜用處理液被提出，其係藉由將極細之銦錫氧化物(ITO)粉末與作為黏結劑之矽酸烷基酯分散於一種主要含N-甲基-2-吡啶酮之極性溶劑中而製得(日本早期公開專利申請號Hei 6-279755)。若該溶液被加至CRT之前玻璃上，經乾燥並於不超過 200°C 之溫度下烘烤，則可形成具有 10^3 至 $10^5 \Omega/\square$ 之表面電阻係數，視其厚度而定。此墨之應用對CRT之電場遮蔽而言為極有利的方法因為其遠較其它形成透明導電膜之方法(如真空氣化與濺鍍)簡單且便宜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

然而，所得膜之表面電阻係數有下限，很難達到所欲 10^2 至 $10^3 \Omega/\square$ 之級之表面電阻係數。

該導電膜不可使螢幕之透明度或解析度惡化，亦須使其穿透性有些受控制。於CRT前玻璃之穿透性可降低至一定程度以達到影像對比改善之同時，其因中央與邊緣處厚度之差異而缺乏均勻性，因此須使形成於其上膜之穿透性可作如10至20%之調整。為了達到較低之透光性而不使解析度降低，在當然需要產生均勻暗化畫面之同時，欲使膜之光擴散散射最小化，並藉由膜之吸光材料吸光而使其穿透性降低。

然而，利用如上述ITO粉末所製備之溶液無法得致具可調整亮度之暗色之低透光性，因為該粉末基本上具有可穿透可見光之性質。因此，將微細ITO粒子分散於其中之膜在電導係數與可見光穿透可控制性方面無法獲得滿足。

發明概述

本發明之一目的在於提供一種藉由簡單方法以低成本形成透明導電膜之塗佈液，該膜具有限制CRT螢幕表面上光反射之功能，以及降低可見光穿透性而不使之散射之功能，且比任何已知膜具有更高程度的導電性，以切除可能對人體有不良影響之低頻電場，並提供一種自其形成之透明導電膜及一種其形成方法。

上述目的可藉由一種包括分散於極性溶劑中且粒徑不超過50奈米之微細導電金屬或合金粒子之塗佈液而達成，該等金屬粒子為銀(Ag)與一或多種選自鈦(Pd)、銅(Cu)及金

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

外

五、發明說明(4)

(Au)之其它金屬，或該等合金粒子為由銀(Ag)與一或多種選自鈀(Pd)、銅(Cu)及金(Au)之其它金屬所形成之銀合金。

該溶液可進一步包含一或多種選自包括含錫之銦氧化物、含銻之錫氧化物與含鋁之鋅氧化物之化合物。該溶液可進一步包含一部份水解聚合之矽酸烷基酯。

上述目的亦可藉由包括以任何前述包含金屬或合金粒子之溶液以及以部份水解聚合矽酸烷基酯之溶液塗覆一基底材料，並加以烘烤而達成。

具有電場遮蔽效應之透明導電膜可以低成本輕易地形成於整個CRT之球狀表面上，或者於封滅前形成於CRT之前玻璃表面上，若本發明之塗佈液被加至該表面上，經乾燥並於空氣中烘烤。該膜具有單一之層，且其強度可藉由於其上加上一種含部份水解聚合矽酸烷基酯之溶液而增加。其烘烤可於如150-450℃之溫度下進行。

發明之詳細說明

為本發明之目的而使用之該等微細導電粒子主要由銀(Ag)所組成，並進一步包含一或多種選自鈀(Pd)、銅(Cu)及金(Au)之其它金屬。該其它金屬可為覆蓋微細銀粒子之膜或微細粒子之形式，或可形成與銀之合金，或可以那兩種形式之混合物存在。銀以外之金屬用量為0.1至30%重量，因為少於0.1%重量會導致缺乏電阻係數安定性之膜，而超過30%重量會導致具有高電阻係數之膜。

該微細導電粒子具有 10^{-5} 至 10^{-6} Ω.cm之級之電阻係數，比透明導電氧化物者低兩三級，如含錫之銦氧化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(5)

物(ITO)、含銻之錫氧化物(ATO)與含鋁之鋅氧化物(AZO)。
。該等粒子因互相接觸而於膜中形成導電路徑，並使其可
得到比由如ITO粒子所形成之膜更低的電阻係數。

當塗佈液包含至少1%重量之此種粒子時，可預期有此種
高導電係數。含大量粒子之溶液可形成具較大厚度之導電
層與較低之表面電阻係數，而不建議包含超過10%重量粒
子之溶液，因為其難以形成具有平滑界面之膜，且該等粒
子使溶液中之分散安定性降低，並形成無法忽視之凝結。
為了形成具有 10^2 至 $10^3 \Omega/\square$ 之級表面電阻係數之膜，
使用包含少於如7%重量粒子之溶液即已足夠。

該溶液可進一步包含微細透明導電氧化物粒子，如ITO
、ATO或AZO粒子。這些氧化物粒子用以形成具有改良穿透
性之膜，雖然其電阻係數可能有點較高。就不針對大幅降
低亮度之任何應用而言，使用主要由ITO、ATO或AZO所組
成並含有少量金屬或合金粒子之溶液即可足夠。

若該等粒子粒徑太大或太聚集，則會形成一朦朧的膜，
其非所欲地降低了CRT之解析度。為了不要降低了CRT顯示
幕之解析度膜通常需要夠澄清，而具有不超過5%之模糊度
，此值係指被散射傳送光量對全部傳送光量之百分比。

膜之模糊度基本上與其厚度成正比，其係因使用不同直
徑粒子之故，已發現以較小直徑為較佳者，且發現為了形
成具有如0.1微米厚度與不超過5%模糊度之膜，使用平均
直徑不超過約50奈米之粒子是很重要的。若膜係由不超過
50奈米之粒子所形成，則在幾乎所有情形下，入射可見光

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

訂

五、發明說明(6)

之散射模式為雷里(Rayleigh)或密依(Mie)散射，而幾乎沒有任何散射係導因於物體之形狀。另一方面，由平均粒徑超過50奈米之粒子所形成之膜很容易即具有5%之模糊度，因為增加之光量被粒子或具有較高粗糙度之膜表面所散射。

由本發明溶液所形成之膜較佳具有如0.05至0.6微米之厚度。厚度不超過0.6微米之膜具有不超過5%之模糊度。厚度小於0.05微米之均勻膜難以利用任何墨水之方法形成。實驗所得者為，厚度太小之膜具有絕緣粒子分布，使得表面不均勻性增加，並因此使模糊度增加，並導致電阻係數之驟升。

各種具有前述極小粒徑之導電粒子相當容易製造，除了ITO粒子外。平均直徑不超過50奈米之ITO粒子一般不易製造，但可由Sumitomo金屬礦物公司所販售與供應。本發明之塗佈液可藉由將平均直徑不超過50奈米之微細導電粒子分散於一極性溶劑中以形成高濃度分散液，並使其與一極性溶劑混合加以稀釋而製得。該粒子之分散較佳藉由以強力分散之機器使其於極性溶劑中混合，並使大部分絮凝劑粒子反絮凝成為單分散狀態之一級粒子而進行。例如，可使用球磨機或攪拌砂磨機作為該分散機器。

可用以使粒子分散之極性溶劑為具有不超過烘烤溫度之適當沸點並可使粒子有效分散之型式者。實例有水、N-甲基-2-吡啶酮(NMP)、乙醇、4-羥基-4-甲基-2-戊酮(二丙酮醇)、異丙醇、N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、二乙醯胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

、甲基溶纖素、丙酮與四氫呋喃。可加入少量如矽烷、鈦酸鹽、鋇酸鹽或鋁酸鹽偶合劑，或多羧酸、磷酸酯或矽酮界面活性劑作為分散劑，以提升粒子之可分散性。該分散劑以不超過1%重量之少量加入，否則其會影響導電性。

用於稀釋目的之極性溶劑係選自可與用於分散目的之溶劑，同時與該分散劑相容之溶劑，且具有不高於烘烤溫度之沸點。稀釋用之極性溶劑係用以改善溶液對一基底之可應用性，使其可形成平滑均勻之膜。對任何熟習此技藝之人士而言很容易選擇適當的溶劑。

該部份水解聚合之矽酸烷基酯係用以使粒子黏結並固定至玻璃表面上。舉例而言，可使用已水解並因脫水而有些聚縮合之矽酸鄰烷基酯。矽酸鄰烷基酯之實例有矽酸鄰甲基酯、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ；矽酸鄰乙基酯、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ；矽酸鄰丙基酯、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ；以及矽酸鄰丁基酯、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 。亦可使用於相同分子中具有兩個或多個烷基之矽酸鄰烷基酯，或兩種或多種鄰矽酸烷基酯之混合物。

矽酸鄰烷基酯於水存在下易於水解以使其烷氧基轉化為羥基，並進行聚縮合將水自羥基釋出。一部分聚合之產物可用於本發明之目的。簡言之，可使用於加熱下進行脫水聚縮合並因而形成矽氧膠之矽酸鄰烷基酯或矽氧，以使微細導電粒子固定至一玻璃表面上。其聚縮合可在少量水或如氫氯酸或硫酸等酸存在作為反應加速劑下而獲促進。

雖然部份水解聚合之矽酸烷基酯可由上述矽酸鄰烷基酯加以製備，若可得到相似的產物，則其起始物並不需要限

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

制於矽酸鄰烷基酯。例如，矽酸乙酯 40 與矽酸甲酯 51 (Tama 化學工業公司) 可於市面上購得，且這些化合物可以購得之形式或於進一步水解與聚縮合後使用，並經適當的稀釋。若有必要，亦可加入烷氧化物之水解產物，如鈦、鋇或鋁。

以固化 SiO_2 之角度而言，所欲者為將上述矽酸烷基酯以不超過導電粒子之量加入，或者不加入此種矽酸酯。因此，所欲者為限制其量至最大 10% 重量，因為溶液中之粒子量較佳由 0.1 至 10% 重量。若溶液包含較大量之此種矽酸酯，則其因界面之粗糙化或導電粒子填塞密度之惡化而形成具有高模糊度與高電阻係數之膜。雖然矽酸烷基酯之添加可用以改善溶液對一基底之可應用性以及黏至其上膜之黏結力，但並不需要將其加入一溶液中以形成第一層，若進行全面塗覆以形成具有令人滿意之高表面強度之兩層膜。

在應用至 CRT 面板上後，於 150-450℃ 溫度之空氣中烘烤本發明之塗佈液。可將其加熱至僅稍低於玻璃軟化點之溫度，以於真空封緘前於 CRT 前玻璃上形成膜，但若膜於封緘後形成於整個 CRT 之球狀表面上，則建議使用不超過 200℃ 之加熱溫度，因為較高之溫度很可能造成爆發。

溶液之烘烤造成矽酸酯之聚縮合、溶劑之蒸發與所形成膜之皺縮、乾燥與硬化。當該矽酸酯之聚縮合係於 200℃ 至 250℃ 之溫度下完成時，於不超過 200℃ 之烘烤溫度下無可避免地會有少量墨成分保留未反應與未蒸發。因此，通常建議若有可能的話使用較高之溫度，雖然甚至在不超過

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

綠

五、發明說明(9)

200℃之烘烤溫度下亦可能形成相當強的膜。若使用250℃或以上之烘烤溫度，則完成矽酸酯之膠體縮合與乾燥，且所造成膜之皺縮使得具有較高之導電粒子填塞密度與較低之表面電阻係數。導電粒子之互相接觸以溶劑之蒸發加以改善，並改善了膜之電阻係數穩定性，使之不隨時間而變化。

本發明之塗佈液係一種微細導電粒子之分散液，且不欲藉由烘烤時所加之熱而使其成分分解或進行化學反應以形成該等粒子膜。因此，其可形成性質安定、厚度均勻之膜。而且，其可如上述般於低溫下促使此種膜形成，因為使用促進溶劑與分散劑之蒸發以及矽酸烷基酯之聚合與固化之烘烤溫度即已足夠。

以下為實施本發明之實例說明。以下實例中所用之包含部份水解聚合矽酸烷基酯之溶液(以下稱為"矽酸酯溶液")係藉由將30份Tama化學工業公司所製之平均聚合度4或5之矽酸乙酯40與44份乙醇加以混合，並將水與乙醇之溶液(46份蒸餾水+20份乙醇)於攪拌下滴入混合物中，並進一步將含10份1%重量HCl水溶液與7份乙醇之混合溶液滴入。其於使用前以如乙醇等溶劑適當地加以稀釋。然而，應了解者為如上所述之矽酸酯溶液僅係例示，而不欲用以限制本發明之範圍。

每一膜之表面電阻係數藉由使用Mitsubishi石化公司所製之表面電阻係數計，MCP-T200，加以量測。其模糊度與透光性係使用Murakami色彩科技研究實驗室所製之霧計，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紅

五、發明說明(10)

HR-200，加以量測。其反射率係於將片狀玻璃之後表面漆黑以限制光反射後，使用Shimadzu Seisakusho所製之光譜儀加以量測。該等微細導電粒子之直徑係使用JEOL所製之穿透式電子顯微鏡加以量測。

實例 1

含2%重量微細Ag-Pd粒子之塗佈液或分散液係藉由將15份Sumitomo金屬礦物公司所製平均直徑為45奈米之超細Ag-Pd粒子(化學分析之測定結果含7%重量之Pd)、20份N,N-二甲基甲醯胺(DMF)與5份作為分散劑之矽烷偶合劑(Toshiba矽酮公司所製之TSL8802)加以混合，使該混合物於含直徑5毫米鋁氧球之球磨機中進行100小時之分散作用，並使其與乙醇於強力攪拌下相混合。

將該塗佈液自燒杯中滴至一片200乘200乘3毫米，以150 rpm之速度旋轉之蘇打-石灰玻璃上，並於空氣中於180℃之溫度下烘烤30分鐘，以形成經分散Ag-Pd粒子之單層膜。該膜具有 $4.4 \times 10^3 \Omega / \square$ 之表面電阻係數，2.3%之模糊度，以及65%之穿透率。

實例 2

將與實例1中所用者相同之塗佈液自燒杯中滴至一片200乘200乘3毫米，以150 rpm之速度旋轉之蘇打-石灰玻璃上，然後將如上所述之矽酸酯溶液滴至其上，並於空氣中於180℃之溫度下烘烤30分鐘，以形成包含經分散Ag-Pd粒子之雙層膜以及上覆層。該膜具有 $8.3 \times 10^2 \Omega / \square$ 之表面電阻係數，1.6%之模糊度，以及68%之穿透率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

實例 3

使用鈦酸鹽偶合劑(Ajinomoto公司所製之PRENACT KR138S)作為分散劑製備塗佈液，其它則重覆實例1，並重覆實例2形成一雙層膜。該膜具有 $4.6 \times 10^3 \Omega/\square$ 之表面電阻係數，1.5%之模糊度，以及72%之穿透率。

實例 4

重覆實例1製備塗佈液，並於攪拌下以95:5之重量比徹底與矽酸酯溶液混合，以及重覆實例1與2以於一片狀玻璃基底上旋轉形成一膜，並於180℃烘烤以分別形成一單層膜與一雙層膜。該單層膜具有 $6.3 \times 10^4 \Omega/\square$ 之表面電阻係數，2.2%之模糊度，以及65%之穿透率，而該雙層膜具有 $4.5 \times 10^3 \Omega/\square$ 之表面電阻係數，1.4%之模糊度，以及68%之穿透率。

實例 5

利用400℃之烘烤溫度進行30分鐘之烘烤以形成一雙層膜，其它則重覆實例2。該膜具有極高電導性，其具有 $6.2 \times 10^2 \Omega/\square$ 之表面電阻係數，0.9%之模糊度，以及69%之穿透率。

實例 6

使用平均直徑為34奈米之超細Ag-Au粒子(化學分析之測定結果含3.1%重量之Au)形成一雙層膜，其它則重覆實例2。該膜具有 $8.7 \times 10^2 \Omega/\square$ 之表面電阻係數，1.6%之模糊度，以及73%之穿透率，且其性質基本上等於由Ag-Pd粒子所形成之膜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紅

五、發明說明(12)

實例 7

使用平均直徑為41奈米之超細Ag-Cu粒子(化學分析之測定結果含4.5%重量之Cu)於350℃之烘烤溫度下烘烤30分鐘以形成一雙層膜,其它則重覆實例2。該膜具有 $1.7 \times 10^3 \Omega / \square$ 之表面電阻係數,1.4%之模糊度,以及71%之穿透率,且其性質基本上等於由Ag-Pd粒子所形成之膜。

實例 8

使用與實例1中所用者相同之平均直徑為45奈米之超細Ag-Pd粒子與Sumitomo金屬礦物公司所製平均直徑為25奈米之超細ITO粒子(ITO-UFP)形成一雙層膜,其重量比為3:1,其它則重覆實例2。該膜具有 $7.6 \times 10^3 \Omega / \square$ 之表面電阻係數,3.3%之模糊度,以及77%之穿透率,對單獨由Ag-Pd粒子所形成之膜而言在穿透率上有所改善,雖然其表面電阻係數有點高。

實例 9

使用與實例1中所用者相同之平均直徑為45奈米之超細Ag-Pd粒子與Sumitomo金屬礦物公司所製平均直徑為12奈米之超細ATO粒子形成一雙層膜,其重量比為3:1,其它則重覆實例2。該膜具有 $4.7 \times 10^4 \Omega / \square$ 之表面電阻係數,3.1%之模糊度,以及78%之穿透率,對單獨由Ag-Pd粒子所形成之膜而言在穿透率上有所改善,雖然其表面電阻係數有點高。

實例 10

使用與實例1中所用者相同之平均直徑為45奈米之超細

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)

Ag-Pd粒子與Sumitomo金屬礦物公司所製平均直徑為46奈米之超細AZO粒子形成一雙層膜，其重量比為3:1，其它則重覆實例2。該膜具有 $5.3 \times 10^4 \Omega/\square$ 之表面電阻係數，4.1%之模糊度，以及76%之穿透率，對單獨由Ag-Pd粒子所形成之膜而言在穿透率上有所改善，雖然其表面電阻係數有點高。

實例 11

將10份平均直徑為35奈米之超細Ag-Pd-Cu粒子(化學分析之測定結果含2.5%重量之Pd與1.8%之Cu)、30份二甲基乙醯胺與4份作為分散劑之矽烷偶合劑(Toshiba矽酮公司之TSL8802)加以混合以製備塗佈液，其它則重覆實例1。該溶液包含2%重量之Ag-Pd-Cu粒子。藉由重覆實例2自該溶液形成一雙層膜。該膜具有 $1.4 \times 10^3 \Omega/\square$ 之表面電阻係數，1.6%之模糊度，以及72%之穿透率，且其性質基本上等於由Ag-Pd、Ag-Au或Ag-Cu粒子所形成之膜。

比較例 1

單獨使用Sumitomo金屬礦物公司所製平均直徑為19奈米之超細ITO粒子(ITO-UFP)形成一雙層膜，而不使用任何申請專利範圍第1項中所述之含銀粒子，其它則重覆實例2。該膜具有 $8.6 \times 10^3 \Omega/\square$ 之表面電阻係數，但非為暗色者，具有96%之穿透率。

比較例 2

使用Mitsubishi化學公司所製平均直徑為8奈米之高度導電碳粉末形成一膜，其它則重覆實例2。其具有46%之穿

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

透率，為相當暗的膜，而其表面電阻係數高達 $3.9 \times 10^8 \Omega$ /□。

如前述實例與比較例之比較所明顯得知者，藉由使包含銀與一或多種選自鈹、銅及金等其它金屬之微細導電粒子分散而製得之本發明塗佈液可形成具有適當低透光性但低模糊度與充分高遮蔽電場用電導性之膜，然而不可能自任何僅包含透明導電氧化物，如ITO或如碳等黑色導電體，之溶液形成具所欲性質之膜，包括表面電阻係數、穿透率與反射率。

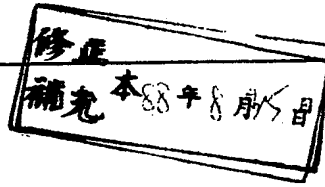
本發明之塗佈液可如上所述般以大量，低成本，甚至於包括低至 150°C 之不超過 450°C 之烘烤溫度下，形成同時具有良好光學性質與高導電性之膜。該膜舉例而言可形成於CRT之螢幕表面上，以提供有效的電子遮蔽，以避免電磁波輻射漏出所可能造成之問題。而且，可使CRT提供具低模糊度之清晰顯示器。因此，本發明具有極高之工業利用價值。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



附件

第86102382號專利案
申復說明

第86102382號申請案補充實施例：

《補充實例A》

除了使用平均粒徑20nm之Ag-Au超微細粉末(含有28.5重量%之Au)作為微細導電粒子以外，其餘則與實例2進行相同之處理，而形成2層膜，以便於進行特性評價。

所得到之特性，係為表面電阻 $6.5 \times 10^2 \Omega / \square$ 、模糊度1.4%、和穿透率67%，而顯示出幾乎相同於Au含有量比較少之狀態下之特性。

《補充實例B》

除了使用平均粒徑31nm之Ag-Pd超微細粉末(含有27重量%之Pd)作為微細導電粒子以外，其餘則與實例2進行相同之處理，而形成2層膜，以便於進行特性評價。

所得到之特性，係為表面電阻 $4.7 \times 10^2 \Omega / \square$ 、模糊度2.0%、和穿透率69%；比起Pd含有量比較少之狀態，該補充實例B之電阻值呈升高，但是，係增加若干之穿透率。

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂



附件

第86102382號專利案
申復說明

第86102382號申請案補充實施例：

《補充實例A》

除了使用平均粒徑20nm之Ag-Au超微細粉末(含有28.5重量%之Au)作為微細導電粒子以外，其餘則與實例2進行相同之處理，而形成2層膜，以便於進行特性評價。

所得到之特性，係為表面電阻 $6.5 \times 10^2 \Omega / \square$ 、模糊度1.4%、和穿透率67%，而顯示出幾乎相同於Au含有量比較少之狀態下之特性。

《補充實例B》

除了使用平均粒徑31nm之Ag-Pd超微細粉末(含有27重量%之Pd)作為微細導電粒子以外，其餘則與實例2進行相同之處理，而形成2層膜，以便於進行特性評價。

所得到之特性，係為表面電阻 $4.7 \times 10^2 \Omega / \square$ 、模糊度2.0%、和穿透率69%；比起Pd含有量比較少之狀態，該補充實例B之電阻值呈升高，但是，係增加若干之穿透率。

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂



附件

第86102382號專利案
申復說明

第86102382號申請案補充實施例：

《補充實例A》

除了使用平均粒徑20nm之Ag-Au超微細粉末(含有28.5重量%之Au)作為微細導電粒子以外，其餘則與實例2進行相同之處理，而形成2層膜，以便於進行特性評價。

所得到之特性，係為表面電阻 $6.5 \times 10^2 \Omega / \square$ 、模糊度1.4%、和穿透率67%，而顯示出幾乎相同於Au含有量比較少之狀態下之特性。

《補充實例B》

除了使用平均粒徑31nm之Ag-Pd超微細粉末(含有27重量%之Pd)作為微細導電粒子以外，其餘則與實例2進行相同之處理，而形成2層膜，以便於進行特性評價。

所得到之特性，係為表面電阻 $4.7 \times 10^2 \Omega / \square$ 、模糊度2.0%、和穿透率69%；比起Pd含有量比較少之狀態，該補充實例B之電阻值呈升高，但是，係增加若干之穿透率。

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂

六、申請專利範圍

酸烷基酯，用以使粒子黏結。

9.如申請專利範圍第8項之塗佈液，其中該等導電粒子進一步包含至少一種化合物，其係選自包括含錫之錫氧化物、含銻之錫氧化物與含鋁之鋅氧化物者。

10.如申請專利範圍第8或9項之塗佈液，包含0.1至30%重量之該其它金屬。

11.如申請專利範圍第8或9項之塗佈液，包含1至10%重量之該等導電粒子。

12.如申請專利範圍第8或9項之塗佈液，其中該等導電粒子具有最大50奈米之平均直徑。

13.如申請專利範圍第8或9項之塗佈液，包含0.1至10%重量之該矽酸烷基酯。

14.一種透明導電膜，係使用申請專利範圍第1或8項之塗佈液所形成。

15.如申請專利範圍第14項之膜，具有0.05至0.6微米之厚度。

16.一種透明導電膜之形成方法，包括以申請專利範圍第1或8項之塗佈液以及另外以部份水解聚合之矽酸烷基酯溶液塗覆一基底，並烘烤該等溶液。

17.如申請專利範圍第16項之方法，其中該烘烤係於150℃-450℃之溫度下進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

酸烷基酯，用以使粒子黏結。

9.如申請專利範圍第8項之塗佈液，其中該等導電粒子進一步包含至少一種化合物，其係選自包括含錫之錫氧化物、含銻之錫氧化物與含鋁之鋅氧化物者。

10.如申請專利範圍第8或9項之塗佈液，包含0.1至30%重量之該其它金屬。

11.如申請專利範圍第8或9項之塗佈液，包含1至10%重量之該等導電粒子。

12.如申請專利範圍第8或9項之塗佈液，其中該等導電粒子具有最大50奈米之平均直徑。

13.如申請專利範圍第8或9項之塗佈液，包含0.1至10%重量之該矽酸烷基酯。

14.一種透明導電膜，係使用申請專利範圍第1或8項之塗佈液所形成。

15.如申請專利範圍第14項之膜，具有0.05至0.6微米之厚度。

16.一種透明導電膜之形成方法，包括以申請專利範圍第1或8項之塗佈液以及另外以部份水解聚合之矽酸烷基酯溶液塗覆一基底，並烘烤該等溶液。

17.如申請專利範圍第16項之方法，其中該烘烤係於150℃-450℃之溫度下進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種透明導電膜形成用塗佈液，包含0.1至10%重量之微細金屬粒子作為微細導電粒子，分散於一種性溶劑中，該等金屬粒子包括銀(Ag)與至少一種選自包含鈀(Pd)、銅(Cu)及金(Au)等其它金屬者，且具有最大50奈米之粒徑，該塗佈液又包含一部份水解聚合之矽酸烷基酯，用以使粒子黏結。

2. 如申請專利範圍第1項之塗佈液，其中該等導電粒子進一步包含至少一種化合物，其係選自包括含錫之錫氧化物、含銻之錫氧化物與含鋁之鋅氧化物者。

3. 如申請專利範圍第1或2項之塗佈液，包含0.1至30%重量之該其它金屬。

4. 如申請專利範圍第1或2項之塗佈液，包含1至10%重量之該等導電粒子。

5. 如申請專利範圍第1或2項之塗佈液，其中該等導電粒子具有 10^{-5} 至 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 之級之電阻係數。

6. 如申請專利範圍第1或2項之塗佈液，其中該等導電粒子具有最大50奈米之平均直徑。

7. 如申請專利範圍第1或2項之塗佈液，包含0.1至10%重量之該矽酸酯。

8. 一種透明導電膜形成用塗佈液，包含0.1至10%重量之微細合金粒子作為微細導電粒子，分散於一種性溶劑中，該等合金粒子為藉由於銀(Ag)中加入至少一種選自包含鈀(Pd)、銅(Cu)及金(Au)等其它金屬所形成之銀合金，且具有最大50奈米之粒徑，該塗佈液又包含一部份水解聚合之矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

位

六、申請專利範圍

酸烷基酯，用以使粒子黏結。

9.如申請專利範圍第8項之塗佈液，其中該等導電粒子進一步包含至少一種化合物，其係選自包括含錫之銻氧化物、含銻之錫氧化物與含鋁之鋅氧化物者。

10.如申請專利範圍第8或9項之塗佈液，包含0.1至30%重量之該其它金屬。

11.如申請專利範圍第8或9項之塗佈液，包含1至10%重量之該等導電粒子。

12.如申請專利範圍第8或9項之塗佈液，其中該等導電粒子具有最大50奈米之平均直徑。

13.如申請專利範圍第8或9項之塗佈液，包含0.1至10%重量之該矽酸烷基酯。

14.一種透明導電膜，係使用申請專利範圍第1或8項之塗佈液所形成。

15.如申請專利範圍第14項之膜，具有0.05至0.6微米之厚度。

16.一種透明導電膜之形成方法，包括以申請專利範圍第1或8項之塗佈液以及另外以部份水解聚合之矽酸烷基酯溶液塗覆一基底，並烘烤該等溶液。

17.如申請專利範圍第16項之方法，其中該烘烤係於150℃-450℃之溫度下進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

Family list

5 application(s) for: EP0803551 (A2)

Sorting criteria: Priority Date Inventor Applicant Ecla

- 1 **Process for the preparation of a coating for forming a transparent and electrically conductive film and its use**
 Inventor: TOUFUKU ATSUSHI [JP] ; ADACHI KENJI [JP] Applicant: SUMITOMO METAL MINING CO [JP]
 EC: C09D1/02; C09D5/24 IPC: B05D1/36; C09D1/00; C09D5/24; (+12)
 Publication DE69702018 (T2) - 2001-01-11 Priority Date: 1996-04-22
 info:
- 2 **Process for the preparation of a coating for forming a transparent and electrically conductive film and its use**
 Inventor: TOUFUKU ATSUSHI [JP] ; ADACHI KENJI [JP] Applicant: SUMITOMO METAL MINING CO [JP]
 EC: C09D1/02; C09D5/24 IPC: B05D1/36; C09D1/00; C09D5/24; (+10)
 Publication EP0803551 (A2) - 1997-10-29 Priority Date: 1996-04-22
 info: EP0803551 (A3) - 1998-03-18
 EP0803551 (B1) - 2000-05-17
- 3 **APPLYING SOLUTION FOR FORMING TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM, TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM USING THE SAME AND ITS FORMATION**
 Inventor: TOFUKU JUNJI ; ADACHI KENJI Applicant: SUMITOMO METAL MINING CO
 EC: C09D1/02; C09D5/24 IPC: B05D1/36; C09D1/00; C09D5/24; (+15)
 Publication JP9286936 (A) - 1997-11-04 Priority Date: 1996-04-22
 info:
- 4 **COATING SOLUTION FOR FORMING A TRANSPARENT AND ELECTRICALLY CONDUCTIVE FILM**
 Inventor: TOFUKU ATSUSHI [JP] ; ADACHI KENJI [JP] Applicant: SUMITOMO METAL MINING CO [JP]
 EC: C09D1/02; C09D5/24 IPC: B05D1/36; C09D1/00; C09D5/24; (+10)
 Publication KR100236154 (B1) - 1999-12-15 Priority Date: 1996-04-22
 info:
- 5 **Coating solution for forming a transparent and electrically conductive film, a transparent and electrically conductive film formed therefrom and a process for forming the same**
 Inventor: TOUFUKU ATSUSHI [JP] ; ADACHI KENJI [JP] Applicant: SUMITOMO METAL MINING CO [JP]
 EC: C09D1/02; C09D5/24 IPC: B05D1/36; C09D1/00; C09D5/24; (+12)
 Publication US5785897 (A) - 1998-07-28 Priority Date: 1996-04-22
 info:

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide